

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 34390

(54) Surface de transmission de chaleur et son procédé de fabrication.

(61) Classification internationale. (Int. Cl 3) C 23 F 17/00; F 28 F 13/18//C 23 C 3/00;
C 25 D 3/38, 5/56.

(22) Date de dépôt 6 décembre 1978, à 15 h 54 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 27 du 4-7-1980.

(71) Déposant : Société dite : UOP INC., résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No.: Not yet assigned

Applicants: Frederic CRAYSSAC, et al.

Filed Internationally: December 17, 2004

US National: Herewith

Title: FIN FOR HEAT EXCHANGER AND HEAT EXCHANGER
EQUIPPED WITH SUCH FINS

TC/A.U: Unknown

Examiner: Unknown

Docket No.: Serie 6151

Customer No.: 000040582

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

I hereby certify that the following documents, which are attached, are being deposited, under 37 CFR 1.10, with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service as **Express Mail No. EV 644439432 US** in an envelope addressed to: Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on **July 12, 2006**.

1. A copy of International Publication WO 2005/075920;
2. English translation of International Application PCT/FR2004/050722;
3. Preliminary Amendment;
4. IDS and Form 1449, including 6 specification references and search report with 6 references;
5. Transmittal Under 35 USC 371 (PTO Form 1390) Fee Sheet (in duplicate); and
6. Postcard.

Respectfully submitted,

Date: July 12, 2006

Diana Guzman

Air Liquide
2700 Post Oak Boulevard, Suite 1800
Houston, Texas 77056
(713) 624-8973

dissement du tube de transmission de chaleur.

On a également proposé un certain nombre de dispositifs mécaniques auxiliaires d'ébullition, en particulier la rotation des chaudières elles-mêmes, l'introduction de plateaux rotatifs et l'introduction de bulles à proximité de la surface de chauffage.

Le but de la vibration soit du fluide, soit de la surface est de créer des sites localisés d'ébullition par nucléation par suite des variations de la pression dans le liquide. L'utilisation des champs électrostatiques améliore le brassage du fluide de refroidissement et on l'utilise principalement avec des fluides médiocrement conducteurs ou diélectriques.

Parmi les techniques énumérées, celles qui provoquent l'ébullition par nucléation présentent le plus grand intérêt du point de vue technologique. Les paramètres importants dans une installation de refroidissement de tubes par ébullition par nucléation sont la chaleur spécifique du liquide, la chaleur spécifique du matériau du tube, le coefficient de transmission de chaleur, la chaleur latente de vaporisation, la conductivité thermique du liquide et du tube de chauffage, la géométrie du site de nucléation, la température du fluide de refroidissement, de la vapeur et de la surface, la viscosité du liquide, la tension superficielle et les densités des phases liquide et vapeur.

Le phénomène d'ébullition par nucléation implique deux opérations séparées. La première est la nucléation de la phase vapeur dans le liquide alors que la seconde est la croissance ultérieure de la phase vapeur pour former des bulles dans le liquide. On a présumé qu'il était possible d'atteindre un meilleur rendement de transmission de chaleur lorsque le procédé de nucléation n'avait pas besoin d'être continuellement répété. Ce procédé de nucléation exige un degré important de surchauffage. On peut observer un meilleur rendement si l'énergie thermique est transférée par la croissance de noyaux préexistants de phase vapeur. Cette approche a permis de considérer que l'établissement de cavités rentrantes constitue des sites hautement efficaces d'ébullition par nucléation.

Un certain nombre de brevets décrivent une modification mécanique de la surface d'un tube de transmission de chaleur en vue de créer ces sites rentrants. Ces brevets sont notamment les brevets U.S. 3 326 283; 3 454 081; 3 566 514; 3 881 342 et 3 906 604. Alors que

X

La technologie des tubes de transmission de chaleur d'un type perfectionné est depuis quelques années hautement tributaire des perfectionnements apportés à la transmission de chaleur en deux phases, c'est-à-dire la transmission de l'énergie thermique due à la transformation de la phase liquide à la phase vapeur. Les procédés pour améliorer cette transmission de chaleur en deux phases comprennent à la fois des techniques passives et actives. Parmi les techniques passives, on citera notamment les suivantes : le traitement de surfaces; le fait de conférer de la rugosité aux surfaces; l'extension des surfaces; les techniques d'écoulement tourbillonnaire; la modification des tensions superficielles; et l'incorporation d'additifs dans le fluide de refroidissement. D'autre part, les techniques actives sont l'utilisation de dispositifs auxiliaires mécaniques, la vibration de la surface, la vibration du fluide et l'introduction des champs électrostatiques.

En ce qui concerne le traitement des surfaces, on dépose des matériaux variés sur les surfaces des tubes de transmission de chaleur pour activer l'ébullition. Ces matériaux sont notamment le "Teflon", les oxydes sur les surfaces des tubes et une poudre de cuivre ajoutée à grande surface de contact. Ces traitements améliorent l'aptitude au mouillage de la surface et sont à l'origine d'un faible surchauffage de paroi permettant de supprimer l'hysteresis de la courbe d'ébullition.

La rugosité de surface est une technique consistant à créer un nombre important de sites de "nucléation" sur les surfaces des tubes. Cette technique implique la déformation mécanique de la surface pour établir un nombre important de cavités rentrantes.

On obtient des tubes ayant des surfaces étendues à l'aide d'ailettes procurant des surfaces de contact extérieures importantes pour le tube et permettant ainsi des débits très importants de transmission de chaleur si la température de base est dans l'intervalle d'ébullition des pellicules; cependant l'ébullition par nucléation n'est pas activée avec un tube de transmission de chaleur de ce genre.

Les dispositifs utilisant la tension superficielle fonctionnent sur le principe d'un effet de mèche qui est fondé sur des forces capillaires alors que l'incorporation d'additifs dans le fluide de refroidissement influe sur l'aptitude au mouillage par le fluide de refroidissement.



propriétés du tube de base. A cet effet l'invention a pour objet un procédé qui consiste à revêtir un tube, plaque ou autre forme de surface de transmission de chaleur avec une mousse organique réticulée à cellules ouvertes, par exemple une mousse de polyuréthane. La mousse peut être sous forme d'une bande ou ruban mince qui est enroulé en hélice autour du tube de base, ou bien la mousse peut être d'une forme tubulaire qu'on peut enfiler sur le tube. Le revêtement de mousse peut être aussi appliqué directement à la surface du tube, à la condition que le moussage se fasse de manière à laisser des cellules ouvertes plutôt qu'une peau à cellules closes en contact avec le tube de base. La nature cellulaire ouverte de la mousse permet un accès libre et facile du fluide de refroidissement sur tout le trajet jusqu'à la surface du tube.

La mousse réticulée constitue un substrat sur lequel on applique le revêtement de cuivre en une opération à stades multiples. Le stade initial consiste en un revêtement non électrolytique de cuivre par une technique bien connue comme on l'explique en détail par la suite. Après avoir rendu électriquement conductrice la surface de la mousse organique grâce à la couche non électrolytique de cuivre, on utilise une technique classique de revêtement électrolytique de cuivre pour développer cette couche superficielle jusqu'à une épaisseur à laquelle elle possède une structure suffisamment résistante. Après lavage et séchage de la mousse revêtue, on peut éventuellement pyrolyser le précurseur organique.

Pour préparer des tubes expérimentaux, la demanderesse a utilisé une mousse de polyuréthane réticulée ayant un volume de vides de 97% et avec un réglage de la grosseur des pores à 39 pores par centimètre linéaire. Pour des tubes expérimentaux, on enroule des bandes ayant environ 2,54 cm de largeur et 1,6 mm d'épaisseur de façon hélicoïdale le long du tube de base et on maintient cette bande mécaniquement en position par une bande élastique pendant les opérations de revêtement. On commence par nettoyer la mousse en utilisant le produit de nettoyage "Enthone PC-452" à 60°C. Après lavage, on neutralise la surface avec "Enthone AD-480" à température ambiante. Un lavage à l'eau est ensuite suivi d'un nettoyage à température ambiante à l'aide d'une solution à 15% de HCl. On lave la mousse prétraitée et on l'expose à température ambiante à l'action du sensibilisateur "Enthone 432", on



tous les brevets cités proposent une amélioration de la nucléation par l'introduction mécanique de sites de nucléation, ils présentent tous l'inconvénient commun de n'offrir qu'un nombre relativement faible de sites de nucléation par unité de surface des tubes. Cette limitation est imposée par l'outillage que les fabricants des tubes doivent utiliser et il s'agit donc d'une limitation inhérente à tout tube produit mécaniquement.

La démonstration de la capacité de transmission de chaleur d'un tube produit avec une densité beaucoup plus élevée de sites de nucléation apparaît dans le brevet U.S. 3 384 154. Ce tube est du type surface traitée, dont il a été question plus haut, le traitement comportant le frittage de particules de poudre de cuivre à la surface du tube échangeur de chaleur. Ceci fournit une très forte densité de sites de nucléation sur la surface du tube et permet la rétention de la phase vapeur dans toute l'étendue de la structure à pores ouverts de la surface frittée. Tout en offrant une surface efficace d'ébullition et tout en étant un tube efficace de transmission de chaleur, ce tube à surface frittée pose des problèmes difficiles de fabrication. On mélange la poudre de cuivre avec un liant organique et on pulvérise le mélange sur la surface du tube pour faciliter la manutention. On soumet ensuite le tube revêtu à une exposition à haute température. Cette température décompose le liant organique et fritte les particules de cuivre les unes aux autres ainsi que sur le tube de base. La température de frittage est indiquée comme étant d'environ 960°C, ce qui est 100°C environ au-dessous du point de fusion du cuivre. Ce traitement à haute température n'est pas seulement difficile à réaliser mais peut provoquer une dégradation sérieuse des propriétés mécaniques du tube de base. On peut réduire au minimum les problèmes de dégradation si l'on utilise des alliages dont les caractéristiques supérieures de recristallisation et de croissance des grains permettent de réduire le degré de la dégradation des propriétés, mais ces alliages introduisent des frais supplémentaires et possèdent une plus faible conductivité thermique.

La présente invention vise à fournir une surface perfectionnée de transmission de chaleur et un procédé de production d'une telle surface, permettant de réaliser une très forte densité de sites de nucléation avec des frais relativement faibles et sans influencer sur les



strat organique.

Les essais d'ébullition du tube pyrolysé dans le même réfrigérant "R-11" que précédemment font ressortir des meilleures performances du tube pyrolisé par comparaison avec le tube avant pyrolyse.

- 5 Ceci est incontestablement dû au grand nombre de sites de nucléation de phase vapeur de très petite taille et provenant de la porosité provoquée par la pyrolyse. Etant donné que le polyuréthane peut être pyrolysé à des températures de 302 à 482°C, il est évident que les problèmes de dégradation qui peuvent intervenir à des températures
10 plus proches du point de fusion du cuivre sont dans ce cas de faible importance.

Sur le dessin annexé :

- la Fig. 1 est une vue en perspective d'une mince bande de mousse réticulée en cours d'enroulement sur un tube uni;
- 15 - la Fig. 2 est une vue de face d'un tube ayant reçu un enroulement de mousse et ensuite un revêtement lors de son exposition à une flamme pour pyrolyser la mousse;
- la Fig. 3 est une photomicrographie d'une partie de la surface revêtue selon la Fig. 2 avant la pyrolyse; et
- 20 - la Fig. 4 est une photomicrographie montrant une partie de la surface revêtue selon la Fig. 2 après pyrolyse.

Sur la Fig. 1 un tube en cuivre 10 soigneusement nettoyé reçoit une bande 12 de polyuréthane réticulé ou d'une autre mousse organique à cellules ouvertes. L'extrémité de départ du ruban peut être
25 maintenue en position par un moyen mécanique de maintien, par exemple une bande élastique 14. L'extrémité opposée de la bande de mousse 12 peut être maintenue en position de la même façon. Après enroulement du tube avec la mousse, on applique un revêtement non électrolytique de cuivre et puis un revêtement électrolytique comme précédemment ex-
30 pliqué. Il semble, qu'une épaisseur de revêtement de 6,35 à 63,5 microns soit suffisante.

Sur la Fig. 2 on voit le tube 10 après l'application sur la couche de mousse 12 d'un revêtement de cuivre 18. Bien que le tube 10 puisse fournir d'excellentes performances d'ébullition par nucléation
35 avec la portion de surface non pyrolysée 18a, des essais ont montré que les performances sont notablement améliorées par la pyrolyse, par exemple à l'aide du brûleur 20, pour obtenir une surface pyrolysée 18b.

X²

lave, puis on l'active à température ambiante avec l'activant "Enthone 40". On soumet l'ensemble à deux rinçages à l'eau et à un séchage.

On effectue le revêtement non électrolytique à une température de 21 à 24°C en utilisant une solution de "Enthone CU 404". On laisse
5 la couche du revêtement non électrolytique se former jusqu'à ce que la mousse devienne d'une conductivité électrique suffisante pour permettre de la mesurer à l'aide d'un volt-Ohmmètre. Après lavage et séchage, on soumet le tube portant le revêtement non électrolytique à un stade de revêtement électrolytique dans un bain classique de sul-
10 fate de cuivre en utilisant une électrode en cuivre et une tension de courant continu. On poursuit le revêtement électrolytique jusqu'à l'établissement d'un dépôt de cuivre électrolytique d'une épaisseur suffisante pour donner à la mousse une résistance adéquate permettant une manutention normale.

15 Un essai de transmission de chaleur d'un tube brut après revêtement dans le produit "Réfrigérant R-11" montre une amélioration considérable des caractéristiques d'ébullition à la surface de nucléation de ce tube par comparaison à un tube classique à ailettes. Les caractéristiques d'ébullition sont également supérieures à celles d'un tube
20 à ébullition par nucléation qu'on trouve dans le commerce et qui est fabriqué par des moyens mécaniques conformément au brevet U.S. précité 3 906 604. Un examen des caractéristiques d'ébullition en surface lorsqu'on les compare avec celles d'un tronçon du tube produit selon le brevet U.S. précité 3 384 154 montre que la nucléation à la sur-
25 face de la mousse est très proche de celle produite par une surface de cuivre fritté.

On a ensuite déterminé l'effet de la pyrolyse de la mousse de polyuréthane sur la structure superficielle et les caractéristiques d'ébullition. On a maintenu le tube en mousse revêtu dans la flamme
30 d'un brûleur à gaz de laboratoire jusqu'à la pyrolyse complète du substrat en polyuréthane. Un examen à l'aide d'un microscope optique et d'un microscope électronique de la mousse de cuivre restante montre une série de très petits pores le long des surfaces du squelette de cuivre qui demeure après la pyrolyse du substrat. Ces pores
35 ont des dimensions variables mais sans dépasser un maximum de 50 microns dans la plus grande dimension. Il est vraisemblable que les pores sont formés par la pression établie pendant la pyrolyse du sub-



- REVENDEICATIONS -

- 1 - Procédé de fabrication d'un élément métallique de transmission de chaleur comportant une surface poreuse d'ébullition par nucléation, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer une couche d'une mousse organique réticulée à la surface de l'élément métallique et à revêtir les surfaces exposées de la mousse réticulée avec un métal de manière à former une surface métallique réticulée qui recouvre la surface de l'élément métallique et qui adhère solidement à celui-ci.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le stade de revêtement comprend un dépôt initial non électrolytique du métal qu'on fait suivre d'un dépôt électrolytique de métal.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'avant de revêtir l'élément métallique de transmission de chaleur, on le nettoie.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on chauffe l'élément métallique de transmission de chaleur après son revêtement afin de pyrolyser la mousse organique.
- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le revêtement est suffisamment mince pour que des parties de celui-ci soient fracturées par les gaz développés au cours de la pyrolyse formant ainsi des pores ouverts.
- 6 - Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le chauffage est effectué à une température inférieure à 482°C.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'élément de transmission de chaleur est un tube et en ce que la couche de mousse est appliquée par un enroulement hélicoïdal d'un ruban de mousse autour du tube.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement métallique est comprise entre 6,35 et 63,5 microns.
- 9 - Élément métallique de transmission de chaleur ayant au moins une surface destinée à être exposée à un milieu en ébullition, caractérisé en ce que ladite surface est revêtue d'une structure métallique réticulée non particulière qui est en liaison intime et en contact thermiquement conducteur avec ladite surface de l'élément, la structure métallique réticulée ayant la forme d'une enveloppe dont le métal



La Fig. 3 est une photomicrographie avec un grossissement d'environ 100 fois de la surface 18a de la Fig. 2. On voit que le revêtement de cuivre recouvre complètement et entoure le réseau sous-jacent de mousse.

- 5 La Fig. 4 est une photomicrographie avec un grossissement d'environ 100 fois de la surface pyrolysée 18b de la Fig. 2. En comparant la Fig. 4 à la Fig. 3, on peut voir que le revêtement de cuivre tend à se détacher, comme indiqué en 18c et à se fissurer comme indiqué en 18 d à mesure de l'échappement de la pression gazeuse provoquée
- 10 par la pyrolyse du substrat de mousse. Ainsi on obtient des pores encore plus petits que ceux apparaissant sur la Fig. 3, dont la création s'explique par le caractère réticulé de la mousse. Ces pores supplémentaires augmentent fortement le nombre de sites de nucléation et permettent l'emprisonnement de la vapeur à l'intérieur du squelet-
- 15 te de cuivre qui est essentiellement poreux du fait de la pyrolyse du substrat de mousse.



PL. UNIQUE

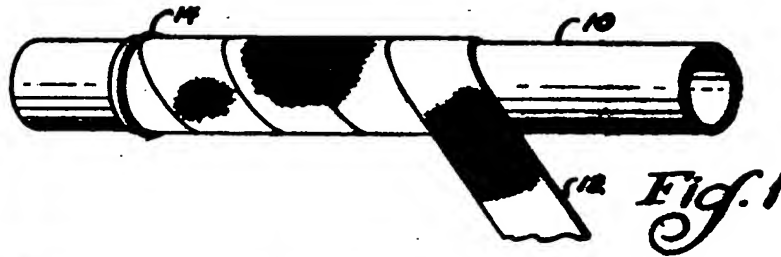
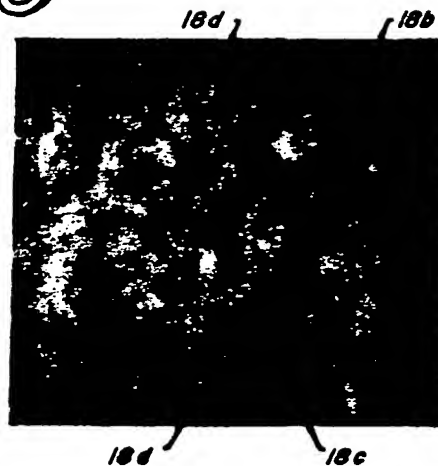


Fig. 3



Fig. 4



BEST AVAILABLE COPY

entoure un noyau non métallique réticulé.

10 - Élément selon la revendication 9, caractérisé en ce que le noyau non métallique réticulé est une mousse organique.

11 - Élément selon la revendication 9, caractérisé en ce que le
5 noyau non métallique réticulé est creux.

12 - Élément selon la revendication 11, caractérisé en ce que la structure métallique réticulée présente une série de petites ouvertures dans sa surface en communication avec le noyau creux.

13 - Élément selon l'une quelconque des revendications 9 à 12,
10 caractérisé en ce que la surface métallique réticulée présente une épaisseur de métal de 6,35 à 63,5 microns.